



|  |           |   |
|--|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類6<br/>C01B 3/58</p>  | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号<br/>WO98/02377</p> <p>(43) 国際公開日<br/>1998年1月22日(22.01.98)</p>  |
| <p>(21) 国際出願番号<br/>PCT/JP97/02445</p> <p>(22) 国際出願日<br/>1997年7月15日(15.07.97)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平8/202804 1996年7月15日(15.07.96) JP<br/>特願平8/248508 1996年9月2日(02.09.96) JP<br/>特願平9/25719 1997年1月27日(27.01.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>旭化成工業株式会社<br/>(ASAHII KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]<br/>〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)<br/>財団法人 野口研究所(THE NOGUCHII INSTITUTE)[JP/JP]<br/>〒173 東京都板橋区加賀一丁目8番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および<br/>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)<br/>福岡陽平(FUKUOKA, Yohei)[JP/JP]<br/>〒353 埼玉県志木市柏町四丁目3番59号 Saitama, (JP)<br/>友国敏三(TOMOKUNI, Keizo)[JP/JP]<br/>〒356 埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡四丁目8番7-402 Saitama, (JP)<br/>中嶋 斉(NAKAJIMA, Hitoshi)[JP/JP]<br/>〒241 神奈川県横浜市旭区川島町2950-25 Kanagawa, (JP)</p>  |           | <p>(74) 代理人<br/>弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.)<br/>〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階<br/>栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: PROCESS FOR PREPARING HYDROGEN-CONTAINING GAS FOR FUEL CELL</p> <p>(54)発明の名称 燃料電池用酸素含有ガスの製造方法</p> <div data-bbox="418 1171 1274 1528"> </div> <p>(57) Abstract<br/>A process for preparing a hydrogen-containing gas for fuel cells, characterized by adding a gas containing an oxygen gas to a hydrogen-containing gas containing carbon monoxide prepared by the reforming reaction of an organic compound to prepare a mixed gas and bringing the mixed gas into contact with a catalyst composed mainly of a ruthenium metal and having a carbon monoxide adsorption of not less than 1 mmol/g-ruthenium and a carbon monoxide adsorption index of not less than 0.5 to thereby oxidize and remove carbon monoxide. The process can reduce the concentration of carbon monoxide in a carbon monoxide-containing hydrogen gas produced by the reforming reaction of an organic compound, thus permitting a fuel cell to be operated at a low temperature with a high efficiency.</p> |           |   |

(57) 要約

本発明は、有機化合物の改質反応によって製造する一酸化炭素を含む水素含有ガス中に、酸素ガスを含むガスを添加して混合ガスとし、この混合ガスを、一酸化炭素の吸着量が  $1 \text{ mmol/g}$  ・ルテニウム以上で、かつ一酸化炭素の吸着指数が 0.5 以上のルテニウム金属を主成分とする触媒に接触させて一酸化炭素を酸化除去することを特徴とする燃料電池用水素含有ガスの製造方法に関し、それにより有機化合物の改質反応により製造された一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素濃度を低減することにより、燃料電池の低温での高効率運転を可能にする。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

|    |              |    |             |    |            |    |            |
|----|--------------|----|-------------|----|------------|----|------------|
| AL | アルバニア        | ES | スペイン        | LR | リベリア       | SG | シンガポール     |
| AM | アルメニア        | FI | フィンランド      | LS | レソト        | SI | スロヴェニア     |
| AT | オーストリア       | FR | フランス        | LT | リトアニア      | SK | スロヴァキア共和国  |
| AU | オーストラリア      | GA | ガボン         | LU | ルクセンブルグ    | SL | シエラレオネ     |
| AZ | アゼルバイジャン     | GB | 英国          | LV | ラトヴィア      | SN | セネガル       |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア        | MC | モナコ        | SZ | スワジランド     |
| BB | バルバドス        | GH | ガーナ         | MD | モルドヴァ共和国   | TD | チャード       |
| BE | ベルギー         | GM | ガンビア        | MG | マダガスカル     | TG | トーゴ        |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GN | ギニア         | MK | マケドニア旧ユーゴス | TJ | タジキスタン     |
| BG | ブルガリア        | GR | ギリシャ        |    | ラヴィア共和国    | TM | トルクメニスタン   |
| BJ | ベナン          | HU | ハンガリー       | ML | マリ         | TR | トルコ        |
| BR | ブラジル         | ID | インドネシア      | MN | モンゴル       | TT | トリニダード・トバゴ |
| BY | ベラルーシ        | IE | アイルランド      | MR | モーリタニア     | UA | ウクライナ      |
| CA | カナダ          | IL | イスラエル       | MW | マラウイ       | UG | ウガンダ       |
| CF | 中央アフリカ共和国    | IS | アイスランド      | MX | メキシコ       | US | 米国         |
| CG | コンゴ          | IT | イタリア        | NE | ニジェール      | UZ | ウズベキスタン    |
| CH | スイス          | JP | 日本          | NL | オランダ       | VN | ヴェトナム      |
| CI | コート・ジボアール    | KE | ケニア         | NO | ノルウェー      | YU | ユーゴスラビア    |
| CM | カメルーン        | KO | 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ | ニュージーランド   | ZW | ジンバブエ      |
| CN | 中国           | KR | 韓国          | PL | ポーランド      |    |            |
| CU | キューバ         | KZ | カザフスタン      | PT | ポルトガル      |    |            |
| CZ | チェコ共和国       | LC | セントルシア      | RO | ルーマニア      |    |            |
| DE | ドイツ          | LI | リヒテンシュタイン   | RU | ロシア連邦      |    |            |
| DK | デンマーク        | LK | スリランカ       | SD | スーダン       |    |            |
| EE | エストニア        |    |             | SE | スウェーデン     |    |            |

## 明 細 書

## 燃料電池用水素含有ガスの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、低温で作動する燃料電池に用いる水素含有ガスの製造方法に関し、特に固体高分子電解質型燃料電池（以下PEFCと称す）用の水素含有ガスの製造方法に関する。有機化合物の改質反応によって製造された水素含有ガス中に含まれる一酸化炭素は、低温で作動する燃料電池の電極触媒である白金に  
10 対して顕著な触媒毒作用を呈するが、本発明は該水素含有ガス中の一酸化炭素を酸化除去触媒を用いて酸化除去し、燃料電池を低温においても効果的に作動させる技術に関するものである。

## 背景技術

15 現在、広範な地域において水素を商業的に得るためには、有機化合物の改質、例えばメタン、プロパンなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール類等の改質、特に水蒸気改質により製造する方法が優れている。しかし、この製造法の実用的運転条件下では、製造される水素含有ガス中に一酸化炭素が数パーセント程度含まれる。一酸化炭素はさらに、水蒸気との変成反応、シフト反応  
20 により水素と二酸化炭素に転換する方法が知られているが、化学平衡ならびに使用される従来の触媒の活性の両面からその低減には限界があり、一酸化炭素含有量を1%程度に低減させるのが現実的に限界である。

他方、この水素含有ガスを燃料電池の燃料として使用する試みもあるが、その場合特にPEFCを低温で、しかも効率良く運転するためには一酸化炭素濃  
25 度を数ppm以下に低減することが要請される。これは、一酸化炭素が燃料電池の電極触媒に対して触媒毒として作用し、しかもこの一酸化炭素の電極触媒に対する触媒毒作用は低温になるほど顕著となるためである。これに対して、電極触媒を改良して一酸化炭素に対する耐性を向上させることも行われており、例えば電極触媒に白金-ルテニウム合金を用いて耐一酸化炭索性を付与する

技術が報告されている。しかし、この電極触媒において一酸化炭素の触媒毒作用が発現しない範囲は、水素含有ガス中の一酸化炭素濃度が100ppm以下であるが、その時のPEFCの運転条件は100℃以上の高温に限られる。

- また、一酸化炭素を含む水素含有ガスに酸素を6～13%加えることにより
- 5、PEFCより発生する電力の電圧低下を起こすことなく運転ができることが示唆されている。しかし、このような大量の酸素を加えると、ガス爆発の危険があり、かつ水素の電極での非電気化学的酸化も顕著に起こり、水素の大きな損失を招き、更に電極面での大きな温度分布が発生して発生電圧の顕著な低下をもたらす。また、水素含有ガス中の一酸化炭素の濃度が100ppm以下で
- 10あれば、上記した電極への供給水素含有ガス中への酸素の添加量は0.4%程度で可との報告もあるが、予め一酸化炭素の濃度100ppmまでの低減するための工程の併設が必要であり、装置全体が複雑に成る。しかも、この場合でも微量の酸素が存在するために電極での非電気化学的酸化の共存は避けられず、電極面の温度分布の拡大を招き、燃料電池の電圧低下をもたらす。
- 15更に、一酸化炭素を含む水素含有ガスに酸素含有ガスを添加し、このガスを酸化除去触媒に接触させることにより、一酸化炭素を酸化して除去する方法も検討されている。この方法は複雑な操作を行う燃料電池への負荷が無く、有効な酸化反応触媒が存在すれば優れた方法になる。トヨタ自動車(株)の報告(第2回燃料電池シンポジウム講演予稿集235頁、1995年)によれば、反応温度100℃でルテニウム触媒による酸化除去により、一酸化炭素濃度が検
- 20知限界濃度以下まで低減されると報告されている。但し、この報告での一酸化炭素の検知限界濃度は20ppmである。また、80℃での反応結果は一酸化炭素が150ppm残存することが報告されており、低温での酸化反応触媒の活性が不十分であることがわかる。更に低温での反応例は記載されていない。
- 25最近、PEFCの車用動力源としての利用が検討されている。車用として用いる場合、PEFC及びその燃料の水素含有ガスを製造する装置は頻繁な作動、停止の操作が行われ、また起動にあたっては素早い立ち上げが要求される。一酸化炭素除去触媒の活性が低い場合、一酸化炭素をPEFCに導入させないため、装置をその触媒が要求する所定の温度に常に加温しておく必要があり、

多くのエネルギーが必要になる。場合によっては、低温での一酸化炭素による電極被毒を受けるPEFCも常に加温しておく必要がある。また、一酸化炭素除去反応及びPEFCでの反応は発熱反応であり、冷却と加温の装置が必要となり、装置が複雑となり、好ましくない。

- 5 特開平8-295503号によれば、酸化チタンに担持したルテニウム触媒を用い、100℃以上、好ましくは100～300℃という比較的高い温度範囲で一酸化炭素を除去しようとする試みがあるが、100℃以下の温度での例は報告されていない。

- また、この酸化除去触媒であるルテニウム触媒上への一酸化炭素の吸着について検討した報告も多数あり、更にパルス法（触媒講座、第2巻、160頁、触媒学会編、講談社、1985年、触媒、第12巻、1頁、1970年、触媒、第23巻、483頁、1981年）を用いた報告も多数報告されている。しかし、水素ガス中の微量の一酸化炭素の選択的酸化反応と触媒への一酸化炭素の吸着との関係を記載した報告はなく、有効な触媒を選択するための指標が確立されていない。
- 10
- 15

- 以上のように、水素ガス中に含まれる一酸化炭素が燃料電池の出力電圧を下げるので、PEFCの高効率運転のためには一酸化炭素の徹底的な削減が要請される。PEFCの大きな特徴である低温での運転には、より一層の一酸化炭素の削減が要請される。そのためには、一酸化炭素用の酸化除去触媒の低温でのより高い活性及び選択性の実現が必須であり、特に100℃以下、更には80℃以下での高い活性及び選択性が要求される。また、いろいろな起動条件、運転条件を考えた場合、室温もしくは0℃以下での活性も重要な要素となる。
- 20

#### 発明の開示

- 25 本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、一酸化炭素を含む水素含有ガスに一酸化炭素の酸化除去触媒として一酸化炭素の吸着量が1mmol/g・ルテニウム以上で、かつ一酸化炭素の吸着指数が0.5以上のルテニウム金属を主活性成分とする触媒を用いることにより、一酸化炭素を効果的に減少させることを知見し、本発明に到達した。

- 即ち、本発明は、有機化合物の改質反応によって製造された一酸化炭素を含む水素含有ガス中に、酸素ガスを含むガスを添加して混合ガスとし、該混合ガスを、一酸化炭素の吸着量が  $1 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{ルテニウム}$  以上で、かつ下記に定義される一酸化炭素の吸着指数が  $0.5$  以上のルテニウム金属を主成分とする触媒に接触させて一酸化炭素を頒価除去することを特徴とする燃料電池用水素含有ガスの製造方法に関する。

$$\text{吸着指数} = \Sigma X_1 / \Sigma X = \Sigma X_1 / (\Sigma X_1 + \Sigma X_2)$$

ここで、 $A$  = 一酸化炭素導入量 / パルス

$$= 0.002 \text{ mmol} / \text{パルス}$$

$$= 0.4 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{ルテニウム} / \text{パルス}$$

$X$  = 吸着量 / パルス

吸着量 =  $\Sigma X$

$B$  = 可逆吸着量

$$(X + B) / A \geq 0.9 \text{ の時の } X \text{ を } X_1 \text{ とする。}$$

$$(X + B) / A < 0.9 \text{ の時の } X \text{ を } X_2 \text{ とする。}$$

- 本発明の方法、即ち、特定の吸着特性を有するルテニウム触媒を用いることにより、有機化合物の改質反応によって製造された一酸化炭素を含む水素含有ガス中の一酸化炭素を、低温下での反応温度で選択的に酸化除去することが出来、それにより本発明の目的である P E F C の高効率運転、特にその特徴である低温での運転が複雑な操作なしにはじめて可能となる。

#### 図面の簡単な説明

- 第 1 図は、一酸化炭素吸着実験装置の構成を示すブロック図である。  
第 2 図は、パルスごとの一酸化炭素吸着のモデル例である。  
第 3 図は、一酸化炭素除去試験反応装置の構成を示すブロック図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に関して詳細に説明する。

本発明において、有機化合物の改質反応によって製造された一酸化炭素を含む水素含有ガスとは、例えばメタン、プロパンなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール類等の改質により得られるガスであり、通常一酸化炭素が数パーセント程度含まれている。また、有機化合物の改質反応とは、水蒸気ならび

5 ーセント程度含まれている。また、有機化合物の改質反応とは、水蒸気ならびにあるいは酸素ガスによる部分酸化改質である。

そして、この一酸化炭素を含む水素含有ガスに酸素ガスを含むガスを添加して混合ガスとし、この混合ガスをルテニウムを主成分とし、かつ下記の如く特定される酸化除去触媒に接触させる。

10 酸化除去触媒を特定する第1の因子は一酸化炭素の吸着量であり、第2の因子は一酸化炭素の吸着指数である。以下に一酸化炭素の吸着量の測定方法及び本発明で定義する一酸化炭素の吸着指数の求め方を示す。これらの値は、図1に示されるパルス法による一酸化炭素吸着実験装置を用いて求められる。

即ち、一酸化炭素の吸着量を測定しようとする触媒は、触媒中のルテニウム

15 含量が5 mg になるように採取して触媒充填管19に充填される。触媒充填管19は加熱、冷却機能を有する恒温槽17により、20℃に調整されている。また触媒充填管19はその両端にバルブ18a、18bを有し、これらのバルブ18a、18bを閉めた状態で取り外すことができ、そのまま空気に触れさずことなしに一酸化炭素除去試験反応装置の触媒充填管として用いることができる。ヘリウム導入管路11から50 ml/分の速度で1時間、ヘリウムが導入される。尚、水素で前処理を行う場合は、ヘリウムの導入を停止し、水素導入管路12から50 ml/分の速度で必要な時間、水素が導入される。この処理の間、必要により触媒充填管19は恒温槽17で加温される。水素による前

20 処理終了後、恒温槽は20℃に調整される。再びヘリウム導入管路11からヘリウムが50 ml/分の速度で導入される。次いで、一酸化炭素導入管路13から10%の一酸化炭素を含むヘリウムが導入される。このガスは、ガス検量管15で検量され、0.002 mmol (0.4 mmol/g・ルテニウム)の一酸化炭素を含むヘリウムとして回分的に配管16を経て、ヘリウム導入管路11から導入されたヘリウムと混合され、触媒充填管19へ導かれる。この

25

- 一酸化炭素導入操作は1分20秒間隔で行われる。一酸化炭素は触媒充填管19中の触媒に吸着される。飽和後、溶出した一酸化炭素はガスクロマトグラフ20に導入される。ガスクロマトグラフ20は分析カラム: Active Carbon 2m (ステンレスカラム) が取り付けられ、オープン温度: 180℃で運転され、導入された一酸化炭素は約50秒の保持時間で溶出する。この溶出した一酸化炭素はTCD検出器 (熱伝導度検出器) で測定される。一酸化炭素の検出量は触媒充填管19に触媒を充填しない時の検出量 (1パルスあたりの一酸化炭素の導入量) のピークの高さを100として、各パルスごとのピークの高さより求める。
- 10 図2に、各パルスごとに検出された一酸化炭素の量をグラフ化した例を示した。Aは触媒を充填しない時の検出量、即ち、1パルスあたりの一酸化炭素の導入量 (0.002 mmol / パルス, 0.4 mmol / g・ルテニウム / パルス) を示す。Xはパルスごとに变化する一酸化炭素の吸着量を示す。Bは触媒への一酸化炭素の吸着が飽和し、一酸化炭素の溶出量が一定となる時の溶出量とAとの差、即ち、可逆吸着量を示す。一酸化炭素の吸着量は、1パルスあたりの吸着量Xの総和  $\Sigma X$  で表される。1パルスあたりの吸着量Xのうち、(X+B) がAの0.9以上の時を $X_1$ とし、(X+B) がAの0.9未満の時の時を $X_2$ とすると、一酸化炭素の吸着指数は $X_1$ の総和  $\Sigma X_1$  と、吸着量、即ちXの総和  $\Sigma X$  に対する比で表される。この $\Sigma X$ は $X_1$ の総和  $\Sigma X_1$  と、 $X_2$ の総和  $\Sigma X_2$  との和である。これらの関係を下記に要約する。

$$\text{吸着指数} = \Sigma X_1 / \Sigma X = \Sigma X_1 / (\Sigma X_1 + \Sigma X_2)$$

- ここで、A = 一酸化炭素導入量 / パルス  
 $= 0.002 \text{ mmol} / \text{パルス}$   
 $= 0.4 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{ルテニウム} / \text{パルス}$   
 25 X = 吸着量 / パルス  
 吸着量 =  $\Sigma X$   
 B = 可逆吸着量  
 (X+B) / A  $\geq 0.9$  の時のXを $X_1$ とする。



$(X + B) / A < 0.9$  の時の  $X$  を  $X_2$  とする。

本発明に用いられる触媒は、上記の方法にて一酸化炭素の吸着量を測定した時に、一酸化炭素の吸着量が  $1 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{ルテニウム}$  以上で、かつ一酸化炭素の吸着指数が  $0.5$  以上のルテニウム金属を主成分とする触媒である。一酸化炭素の吸着指数が多くても、一酸化炭素の吸着指数が小さい触媒、また、一酸化炭素の吸着指数が大きくとも、一酸化炭素の吸着指数が少ない触媒は本発明の効果、即ち、低温での一酸化炭素の選択的酸化特性を示さない。尚、それぞれの好ましい範囲を示すと、一酸化炭素の吸着量は好ましくは  $1.5 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{ルテニウム}$  以上であり、更に好ましくは  $2 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{ルテニウム}$  以上である。また、一酸化炭素の吸着指数は好ましくは  $0.7$  以上であり、更に好ましくは  $0.8$  以上である。

本発明に用いられる上記の触媒は、担体に担持した担持触媒として用いられるのが好ましい。担体としては、通常担体として用いられるものであれば如何なるものでもよい。例えば、アルミナ、シリカアルミナ、シリカゲル、モレキュラシーブ 3A、ZSM-5、ゼオライト-X、ゼオライト-Y、ゼオライト-ベータに代表されるゼオライト、MCM-41 に代表されるメソポア分子ふるい、ジルコニア、ハフニア、チタニア、希土類の酸化物、カルシウム、マグネシウム、亜鉛の酸化物に代表される塩基性酸化物、活性炭等が有効である。これらの担体のうち、アルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、メソポア分子ふるい、ジルコニア、ハフニアが好ましく用いられる。更に好ましくはアルミナ、メソポア分子ふるい、ジルコニア、ハフニアが、最も好ましくはメソポア分子ふるい、ジルコニア、ハフニアが用いられる。ジルコニア、ハフニアはこれらの混合物として用いるのも好ましい。また、ジルコニア、ハフニアの前駆体を用い、前記のアルミナ、メソポア分子ふるい等の担体の表面をジルコニア、ハフニアとしたものも好ましく用いられる。

上記メソポア分子ふるいとは、メソポア領域中の  $1.5$  ないし  $10 \text{ nm}$  に均一な細孔径を有する無機質多孔体であって、シリカ、ジルコニア、ハフニアあるいは珪素と下記に挙げる金属との複合酸化物組成、メタロシリケート分子ふ

るいである。

上記の金属種としては、2 族のマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属元素、亜鉛、3 族のホウ素、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、希土類元素、4 族のチタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、錫、5 族のリン、バナジウム、6 族のクロム、モリブデン、タングステン、7 族のマンガン、レニウム、8 族の鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金等の貴金属元素、等を挙げることができる。

好ましい金属酸化物としては、酸化ホウ素（ボリア）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化ハフニウム（ハフニア）及びその前駆体から選ばれた少なくとも一種とシリカである。特に好ましい金属酸化物としてアルミナ、ジルコニア、ハフニアがある。

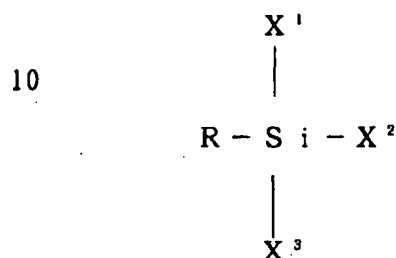
これらの金属元素（M）と珪素の原子比（Si/M）としては通常 10 以上が用いられる。また、ジルコニアよりなるメソポア分子ふるいは好ましく用いられる。

上記のメソポア分子ふるいを担体としたルテニウム触媒は、水素ガス中の一酸化炭素を高温ではもちろんのこと低温においても選択的に酸化除去する高活性、高選択性を有する。特にアルミニウム、ジルコニウム、ハフニウムを含有するシリカメソポア分子ふるい、ジルコニアメソポア分子ふるい、ジルコニア及びハフニアを担体として用いたときはその効果が著しく、低温、特に室温以下での一酸化炭素の酸化除去活性および選択性が著しく向上する。

これらメソポア分子ふるいの合成法として、米国特許第 5 0 9 8 6 8 4 号、第 5 1 0 2 6 4 3 号、第 5 1 0 8 7 2 5 号各明細書、特表平 5 - 5 0 3 4 9 9 号公報等には長鎖のアルキル基を有する 4 級アンモニウム塩あるいはホスフォニウム塩をテンプレートとして用いた水熱合成により合成する方法が、また特開平 4 - 2 3 8 8 1 0 号公報には層状シリカより長鎖のアルキルアンモニウムカチオンを用いてイオン交換法により合成する方法が開示されている。J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995 2083、1996 2243 及び 1977 431 には、ジルコニアもしくはシリカ-ジルコ

ニアのメソポア分子ふるいの合成が記載されている。しかし、本発明で用いられるメソポア分子ふるいはこれらの方法に限定されるものではなく、上記のごとくメソポア領域に均一な細孔経を有する無機多孔体であれば良い。

- また、メソポア分子ふるいとして、その無機質多孔体の中に有機炭素基を有するものが有効である。有機炭素基を有するメソポア分子ふるいの合成法として、例えば特願平 8-166622 号があり、下記に示されるシラン化合物との存在下に金属酸化物およびまたはその前駆体より合成される。



- (R ; 有機炭素基、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  ; 炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子から選ばれる基)

- シラン化合物としては、上記の化学式で示されるものであって、R で示される有機炭素基としては、特に炭素数 1 ~ 12 の飽和あるいは不飽和炭化水素基およびその水素残基の一部がハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキル基等により置換された誘導体が好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等の各アルキル基、ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル等の各不飽和炭化水素基、さらにフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などのアリール基等およびその水素の一部がハロゲン、水酸基等に置換された誘導体を挙げることができる。好ましくは、炭素数が 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数が 6 ~ 12 のアリール基であり、その中で特に好ましくは、アルキル基として

はメチル基、エチル基、アリール基としてはフェニル基であり、さらにその誘導体である。

前記化学式における  $X^1$  ,  $X^2$  ,  $X^3$  で示される置換基は、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、水酸基、ハロゲンから選ばれたものであり、同一でも異なっても良い。好ましいシラン化合物としては、モノアルキルトリアルコキシシランまたはモノアリールトリアルコキシシランおよびその誘導体である。

メソポア分子ふるいに有機炭素基を与えたものとして、メソポア分子ふるいの表面をシリル化処理したものも有効である。メソポア分子ふるいをシリル化処理した例として、MCM-41 をヘキサメチルジシロキサンとトリメチルクロリドにより、シリル化した例がある（第 78 回触媒討論会（A）講演予行集 6 D 26）。シリル化処理はこの方法に限らず、公知の方法であればどのような方法であってもかまわない。

上記に記載した有機炭素基を有するメソポア分子ふるいを担体とした触媒は、水素ガス中の一酸化炭素に対して強い酸化除去活性を有するとともに、水素ガス中の水に対して強い耐性を有する。有機化合物の改質により製造された水素は、そのガス中に改質の際に過剰に用いた水を含有している。また、一酸化炭素の酸化除去反応の副反応である水素の酸化によっても水が生成する。これらの水はルテニウム触媒の表面に吸着し、一酸化炭素の酸化反応を阻害する。この阻害作用は低温の条件下、80℃以下、特に室温以下の条件ではより強くあらわれ、水が凍る条件、0℃以下ではさらに強い阻害作用があらわれる。

メソポア分子ふるいの合成時にシラン化合物により有機炭素基を導入したメソポア分子ふるいは酸化除去触媒の担体として特に耐水特性が優れているほか、その構造の均一性が良く、また製造の再現性も良い。しかも、ルテニウムを担持する触媒調製が容易であり、また製造した触媒の性能等の再現性が良い。さらに、高温下での反応での担体、触媒の安定性が優れている。また、合成時にシラン化合物により有機炭素基を導入したメソポア分子ふるいはその構造中に水酸基を有するため、この分子ふるいの表面をさらにシリル化処理し、担体として使用するのは有効である。

上記の担体はそのまま用いても良いし、混合物として用いても良い。また、

用いられる形状は何でも良いが、球状、柱状等の粒状、また、ハニカム等に代表される成型物として用いるのも効果的である。

本発明の触媒に使用されるルテニウム原料として、水等の溶媒に均一な溶液を調製できるものが有効である。例えばルテニウムの無機酸塩、有機酸塩、カルボニル錯体等がある。また、アンモニアによるアンミン錯体等の錯体を調製して使用するのも有効である。入手が容易で安価な化合物としてハロゲン化ルテニウムがある。特に塩化ルテニウムは好ましい。また、これらハロゲン化物より調製されたハロゲンを含有する錯体も有効である。ハロゲン化物は安定であること、水溶性で触媒調製が容易であることその他、この原料を用いることによりルテニウムが微分散された担持触媒が容易に得られることにある。

上記の担体にルテニウムを担持する方法は、いろいろな調製方法で行われる。例えば、共沈法等の沈殿法、ゾルーゲル法、イオン交換法、含浸法等が有効である。

上記の方法により調製された触媒に還元剤を作用させ、ルテニウムを金属に還元する。還元剤としては水素が有効である。ホルマリン、ヒドラジン等の有機化合物による還元も有効である。還元操作は、気相で行われるのが有効である。また水溶液中などの液相で行われるのも有効である。還元温度はルテニウム化合物が金属となれば如何なる温度でもよく、しかし、あまり高温ではルテニウムのシンタリングが起こり好ましくない。この温度はその触媒の調製法によっても異なるが、通常室温から700℃ぐらいが用いられる。好ましくは室温から500℃の範囲で行われる。

本発明では、実質的にハロゲンを含有しない触媒を用いることが有効である。実質的にハロゲンを含有しない触媒を一酸化炭素の酸化除去触媒として用いることにより、低温下、選択的に一酸化炭素を酸化除去することができる。また、この触媒は、一酸化炭素の吸着量および吸着指数が大きい。

通常の酸化反応では酸化剤、例えば酸素により、触媒表面のハロゲンは容易に脱離する。したがって、酸化反応の進行する反応系中ハロゲンは脱離し、しかも初期段階で脱離し、特別な操作をすることなしに除去することが出来る。このため、通常の酸化反応において微量のハロゲンの存在が問題となることは

少ない。しかし、本発明における一酸化炭素の酸化除去反応にハロゲンを含む触媒を使用した場合、反応系中ではこの触媒上のハロゲンはほとんど脱離せず、無くならない。このため、予め触媒を調製する段階でルテニウム原料に用いたハロゲンを取り除くことが好ましい。

- 5 触媒上のハロゲンを取り除く方法としては、いくつかの方法がある。通常、用いられる方法として、水素による還元除去がある。しかし、この方法では、ハロゲンを完全に取り除くためには高温の操作が必要であり、ルテニウムのシンタリングを招き、この操作だけでハロゲンを除去することは難しく、好ましくない。また、酸素含有ガスを用いて500℃付近の処理条件で酸化除去する
- 10 方法も多く、貴金属触媒からハロゲンを除去するために行われている。この方法でも、ルテニウム触媒は他の貴金属触媒と異なり、ルテニウムのシンタリングが起こり易く、ルテニウムの粒径が大きくなる等により一酸化炭素の吸着量が減少する。従って、比較的低温で注意しながら行う必要がある。しかし、低温では完全にハロゲンを除くことは難しい。
- 15 特開平8-295503号の実施例1の記載によれば、塩化ルテニウムを用い含浸法で担持したチタニア担持ルテニウム触媒を500℃で4時間焼成後、水素気流中、500℃、1時間還元処理するとある。この方法と同様な処理を行ったチタニア担持ルテニウム触媒は、本願で示した一酸化炭素の吸着が少なく、また低温での一酸化炭素の酸化除去活性も見られなかった。
- 20 そこで、本発明ではアルカリ剤によるハロゲンの除去方法が好ましい。このハロゲンの除去操作は触媒にルテニウムを担持した後、もしくは水素等により還元した後、行われるのが好ましい。低温での酸素ガス等による酸化除去後、行われるのも好ましい。また、調製法によっては、沈殿の操作中等、液相での取扱中に行われる。水中還元中に行われるのも好ましい。これらの除去操作が
- 25 水溶液中で行われるのも好ましい。使用されるアルカリ剤としてはハロゲンを除去できるものであれば如何なるものでもよい。例えば、リチウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物、アンモニア、アミン類等の有機塩基、塩基型イオン交換樹脂等が挙げられる。上記のハロゲン除去処理の操作を行ったルテニウム触媒が、本発明に供される。

一方、通常、工業的に用いられる担体、例えば、アルミナ中には塩素が十から数十ppm含まれ、場合によってはもっと多く含まれる。上記の操作では、この担体中に含まれる塩素は除去されないが、本反応においてはこれらの担体中のハロゲンは影響が無く、本発明の効果を損なうものではない。

- 5 貴金属を用いる担持触媒において、その担持量は通常、担体に対して1重量%以下、多くても数重量%以下で用いられる。これは貴金属の担持量を多くしても、その増加量に見合った触媒性能が発揮されないケースが多く、高価な貴金属を最も有効に活用しようとするためである。これに対して、本発明で用いる触媒のルテニウムの担持量はいかなる量でもよい。しかし本発明の場合、その目的である一酸化炭素の酸化除去を効率的に行うためには良好なルテニウム担持量は通常の触媒に比べ多く用いられ、低温での活性を発揮するには3重量%以上で用いられる。好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは9重量%以上で用いられる。また、担体によっては、例えばメソポア分子ふるい担体の場合は好ましくは10重量%～30重量%で好ましい結果を与える。このように
- 10 通常用いられる触媒に比べ、本発明の多量のルテニウムを担持した触媒は、そのルテニウムの増加量に見合う以上の一酸化炭素の酸化除去性能を示すことが分かった。特に、本発明の目的である低温下での一酸化炭素の酸化除去において著しい効果を示す。
- 15

- 本発明の触媒を水素を主成分とするガス中で予め前処理し、その後も酸素含有ガスに触れることなしに、一酸化炭素の酸化除去反応に使用することが好ましい。水素を主成分とするガスとは水素以外に二酸化炭素、水蒸気、窒素、メタノール、メタン等の炭化水素を含んでいるものであっても、水素の含量が50モル%以上であれば好ましい。少量の一酸化炭素を含んでいてもよい。また、この前処理される段階での水素を主成分とするガス中には実質的に酸素を含まないのが好ましい。前処理温度は通常、室温から600℃以下、好ましくは50℃以上400℃以下、さらに好ましくは70℃以上300℃以下で行なわれる。この操作は常圧で行われるが場合によっては加圧下で行ってもよい。水素を主成分とするガス中で予め処理した触媒が酸素等の酸化剤を含む酸化雰囲気下にさらされると、そのルテニウム表面に酸素等が吸着する。その結果、こ
- 20
- 25

の吸着物が低温下での一酸化炭素の酸化除去反応を阻害し、効率的な酸化除去が難しいことになる。このように酸化雰囲気下にさらされた触媒は、一酸化炭素の吸着量は変わらないが、一酸化炭素の吸着指数は小さくなり、好ましくない。

- 5 水素を含む還元性ガスにより触媒を活性化する例として、例えば特開平 5 - 2 0 1 7 0 2 号の実施例 1 に記載されている触媒の前処理方法がある。この方法によれば、窒素ガスで希釈された一酸化炭素及び酸素を含む水素ガスで約 2 0 °C / 分の速度で室温から約 4 5 0 °C まで処理するとある。しかし、この処理をした触媒は本願で示した一酸化炭素の吸着指数が小さく、また低温での一酸化炭素の酸化除去活性も現れなかった。

- 有機化合物の改質により製造された水素ガスには水蒸気が含まれるが、起動時等触媒の温度が低い時、本発明の触媒と接触する該水素ガス中の水蒸気圧は飽和水蒸気圧に近接あるいは飽和水蒸気圧を越すことがあり、触媒に水蒸気が過度に吸着あるいは凝縮し、触媒活性が抑圧される。水素ガス中の水蒸気圧は
- 15 本発明の触媒の温度の飽和水蒸気圧未満、好ましくは飽和水蒸気圧の 5 0 % 未満が好都合である。そのため、有機化合物の改質により製造された水素ガスが本発明の触媒に接触する前に、例えば低温の物質に接触させ水としてトラップ、除去する方法も好ましい。また、乾燥剤と接触させることが望ましい。

- 本発明で用いる乾燥剤は、温度を変えることにより可逆的に水蒸気を吸脱する乾燥剤が好適である。好ましくは、5 0 °C 以下で水蒸気を吸着し、1 0 0 °C 以上の温度で水蒸気を放出する乾燥剤である。本発明の乾燥剤を例示すると、シリカゲル、活性アルミナ、分子篩等の通常用いられる乾燥剤、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム等脱離温度が 5 0 ないし 1 0 0 °C の結晶水を持つ化合物である。乾燥剤の量は、触媒の温度が、水素中の水蒸気分圧が飽和水蒸気圧を下回る温度に昇温するまで水蒸気を吸着するのに必要な量以上であり、水素ガス処理量と一酸化炭素除去触媒の放熱特性に依存する。

以下に、本発明を実施例などを用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

実施例中の X 線回折パターンは理学電気製 R A D I I I 型を用いて測定した



。細孔分布、比表面積測定は、カルロエルバ製ソーブトマチック 1800 型装置を用い、窒素を用いた B E T 法により測定した。触媒中のクロルの含有量は理学電気製 R I X - 3000 により測定した。赤外吸収スペクトルは、パーキンエルマー 1600 型分光光度計を用いて測定した。

5 (参考例 1 : シリカメソポア体の合成)

- 300 ml のビーカーを用い、蒸留水 100 g にエタノール 82 g およびドデシルアミン 10 g を添加、溶解させ、ついで攪拌下にテトラエチルオルトシリケート 41.8 g を添加した。この混合物を 27℃ にて 30 分攪拌した後、30 時間静置反応させた。ついで反応物を濾過、水洗後 110℃、5 時間乾燥し、白色粉末状生成物 18.5 g を得た。この乾燥生成物に含まれるテンプレート (アミン) を除去し、メソポア体を得るため乾燥生成物 10 g を塩酸 0.1 モルを含むエタノール 1500 ml に分散させ 60℃ 下で 1 時間抽出処理し、濾過した。この操作を 3 回繰り返す、次いでアルコールで洗浄した後、100℃、3 時間乾燥させシリカメソポア分子ふるい 6.5 g を得た。
- 15 粉末 X 線回折パターンは、d 値 36.0 オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は 1016 m<sup>2</sup> / g、平均細孔径は 3.1 nm であった。

(参考例 2 : シリカ・アルミナメソポア体の合成)

- 20 参考例 1 同様に、但し、テトラエチルオルトシリケート 41.2 g に加えてアルミニウムイソプロポキサイド 2.7 g を微粉化して添加し合成した。参考例 1 同様に処理し、乾燥粉末として 6.4 g を得た。

B E T 法による比表面積測定の結果、比表面積は 1005 m<sup>2</sup> / g であった。

25 (参考例 3 : ジルコニアメソポア体の合成)

参考例 1 と同様に 300 ml のビーカーを用い、蒸留水 100 g にプロパノール 60 g 及びオクチルアミン 10 g を添加、更に硫酸アンモニウム 31.7 g を溶解させ、次いで攪拌下にジルコニウムテトラプロポキサイド 38 g を添加し、この混合物が pH 1.7 になるまで濃塩酸を添加した。この混合物を 2

7℃にて攪拌下、72時間反応させた。次いで反応物を濾過、水洗後80℃、5時間乾燥し、白色粉末状生成物を得た。この乾燥生成物をエタノール1500mlに分散させ60℃下で1時間抽出処理し、濾過した。この操作を3回繰り返し、次いでアルコールで洗浄した後、100℃、3時間乾燥させ、ジルコニアメソポア分子ふるい4.5gを得た。

BET法による比表面積測定の結果、比表面積は200m<sup>2</sup>/g、平均細孔径は3.2nmであった。

(参考例4：フェニル・シリカ・アルミナメソポア体の合成)

参考例2同様に、但し、テトラエチルオルトシリケートは33.3gとし、さらにフェニルトリエトキシシラン9.6gを添加し合成した。参考例2同様に処理し、乾燥粉末としフェニル基を有するシリカ・アルミナメソポア分子ふるい6.4gを得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末X線回折パターンは、d値=32.5オングストロームに強いピークを示した。

(参考例5：メチル・シリカ・アルミナメソポア体の合成)

参考例2同様に、但し、テトラエチルオルトシリケートは33.3gとし、さらにメチルトリエトキシシラン7.2gを添加し合成した。参考例2同様に処理し、乾燥粉末としメチル基を有するシリカ・アルミナメソポア分子ふるい6.3gを得た。この粉末は撥水性を示し、水に加えると表面に浮かぶ性質を有していた。

粉末X線回折パターンは、d値=32.0オングストロームに強いピークを示した。

窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布を測定した結果、比表面積は1340m<sup>2</sup>/gであった。

(参考例6：ルテニウムの担持)

担体20gに所定の担持量分のルテニウムを含む塩化ルテニウム3重量%の水溶液を加え、かき混ぜながら湯浴上で蒸発乾固した。このうち10gを400℃で2時間水素気流中で処理した。室温まで冷却後、取り出し、触媒中に含

まれる塩素を中和するのに必要な量の 0.05 規定の水酸化ナトリウム水溶液の半分に浸し、2 時間かき混ぜながら放置後、濾別した。この操作を 2 回行った後、さらに蒸留水にて洗浄液が中性を示すまで繰り返し水洗した。ついで、乾燥し、400℃で3時間水素気流中で処理した。窒素雰囲気下で室温まで冷却し、取り出した。

(参考例 7 : 一酸化炭素の吸着量及び一酸化炭素の吸着指数の測定)

図 1 に示された一酸化炭素吸着実験装置を用い、一酸化炭素の吸着量及び一酸化炭素の吸着指数を求めた。ルテニウム量が 5 mg になる量の触媒を秤量し、触媒充填管 19 に充填した。触媒充填管 19 は、恒温槽 17 により 20℃に調整した。ヘリウム導入管路 11 からヘリウムを 50 ml/分の速度で連続的に導入した。1 時間後、水素で前処理を行うためにヘリウムの導入を停止し、水素導入管路 12 から 50 ml/分の速度で 2 時間、水素を導入した。この処理の間、触媒充填管 19 は恒温槽 17 により 100℃に加温した。水素による前処理終了後、恒温槽は 20℃に調整した。再びヘリウム導入管路 11 からヘリウムを 50 ml/分の速度で導入した。一酸化炭素導入管路 13 から 10%の一酸化炭素を含むヘリウムを導入した。このガスは、ガス検量管 15 で検量され、0.002 mmol (0.4 mmol/g・ルテニウム) の一酸化炭素を含むヘリウムとしてパルスで配管 16 を経て、ヘリウム導入管路 12 から導入したヘリウムと混合し、触媒充填管 19 へ導いた。この一酸化炭素導入操作は 1 分 20 秒間隔で行った。一酸化炭素は触媒充填管 19 中の触媒に吸着し、飽和後、溶出した一酸化炭素をガスクロマトグラフ 20 で分析した。ガスクロマトグラフ 20 は分析カラム : Active Carbon 2m (ステンレスカラム) が取り付けられ、オープン温度 : 180℃で運転した。一酸化炭素は約 50 秒の保持時間で溶出し、TCD 検出器 (熱伝導度検出器) で測定した。一酸化炭素の検出量は触媒充填管 19 に触媒を充填しない時の検出量 (パルスあたりの一酸化炭素の導入量) のピークの高さを 100 として、各パルスごとのピークの高さの比より求めた。

この結果を基に、上記した数式に従って一酸化炭素の吸着量及び一酸化炭素の吸着指数を求めた。

(参考例 8 : 一酸化炭素酸化除去反応)

図 3 に示された一酸化炭素除去試験反応装置を用いて行った。触媒は触媒充填管 3 1 に所定量充填した。触媒充填管 3 1 は加熱、冷却器により所定温度にコントロールされる恒温槽 2 9 を備えている。水素で前処理を行う場合は水素導入管路 2 1 からサーマルフロー 2 4 a を介して水素もしくは水素含有還元ガスを導入し、触媒充填管 3 1 を加熱し前処理を行った。一酸化炭素除去反応は触媒充填管 3 1 を室温まで冷却後、所定の温度に設定され開始した。成分を調整された混合ガスは混合ガス導入管路 2 2 より、サーマルマスフロー 2 4 b により所定の流量に設定し、導入された。水の導入を行う場合は、水導入管路 2 3 から定量ポンプ 2 5 により所定の流量に設定して導入した。ガス混合器 2 6 は、必要により加熱される。水蒸気調製器 2 8 を使用する時は、バルブ 2 7 b、2 7 c を開放し、バルブ 2 7 a を閉じ、混合ガスを水蒸気調製器 2 8 を経由して触媒充填管 3 1 に導入した。水トラップ 3 2 により、反応ガスは水を除かれた後、PID ガスクロマトグラフ 3 3 により分析された。

15 (実施例 1)

参考例 5 で合成したメチル・シリカ・アルミナメソポア分子ふるいを担体とし、参考例 6 でルテニウムを 10 重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：3.6 mmol/g・ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0.88、クロル含有量：20 ppm）0.9 ml（含有ルテニウム量、30 mg）を一酸化炭素除去試験反応装置の反応器に充填した。100℃で2時間水素気流中で処理し、さらに水素気流中室温まで冷却し、水素に変えて、水素：二酸化炭素 = 3 : 1 のガスに一酸化炭素 0.1%と酸素 0.3%加えた混合ガスを空間速度 20,000 ml/ml・触媒/hr で上記反応器に送った。反応器内で発熱がみられ、反応器の外壁の温度は 23℃、触媒の温度は 32℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出できなかった。反応器を加熱し、70℃に昇温したところで水蒸気を 40 ml/分の量で反応器に導入した。さらに 80℃、100℃に加熱し、それぞれ前記と同じように酸化除去反応を行った。その結果、いずれの条件下でも、反応器出口ガス中の一酸化炭素は検出されなかった。一酸化炭素の分析は PID（光イオン化検知器）ガスク

ロマトグラフ（日立製）を用いた。このガスクロマトグラフの一酸化炭素の検出下限は0.5 ppmである。

（実施例2）

実施例1同様に、但し、ルテニウムを20重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.1 mmol/g・ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0.85、クロル含有量：20 ppm以下）0.9 ml（含有ルテニウム量、63 mg）を用い、さらに反応器を冷却、加温付きのものに替えて実施した。反応器を冷却し-18℃になったところで、酸化除去反応を開始した。反応器ないで発熱が見られ、触媒層の温度は-3℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出できなかった。1時間後再び測定したところ、450 ppmであった。副反応の水素の燃焼により生成した水が触媒表面の一部を覆ったものと考えられる。反応器を加温し0℃に昇温したところで出口一酸化濃度は90 ppmであった。さらに室温まで昇温したところ一酸化炭素は検出できなかった。また2時間経過後、再び測定したところ、一酸化炭素は検出できなかった。

（実施例3）

実施例1同様に、但し、ルテニウムを3重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.6 mmol/g・ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0.80）0.9 ml（含有ルテニウム量、8 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度は24℃、触媒の温度は26℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ450 ppmであった。反応器温度70℃、80℃、100℃では検出されなかった。

（実施例4）

実施例1同様に、但し、参考例2で合成したシリカ・アルミナメソポア分子ふるいを担体とし、参考例6でルテニウムを3重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.7 mmol/g・ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0.80）0.9 ml（含有ルテニウム量、8 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が24℃のとき、触媒の温度は26℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ850 ppmであった。反応器温度70℃で

は 4 8 7 p p m、8 0 °C では 2 2 4 p p m、1 0 0 °C では検出されなかった。

(実施例 5)

実施例 1 同様に、但し、参考例 1 で合成したシリカメソポア分子ふるいを担体とし、参考例 6 でルテニウムを 1 0 重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着  
5 量：3. 1 m m o l / g ・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0. 8 5）0. 9 m l（含有ルテニウム量，3 0 m g）に替え実施した。反応器の外壁の温度が 2 4 °C のとき、触媒の温度は 2 6 °C まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ 4 5 0 p p m であった。反応器温度 7 0 °C では 4 0 p p m、8 0 °C、1 0 0 °C では検出されなかった。

10 (実施例 6)

実施例 1 同様に、但し、参考例 4 で合成したフェニル・シリカ・アルミナメソポア分子ふるいを担体とし、参考例 6 でルテニウムを 1 0 重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2. 4 m m o l / g ・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0. 8 0）0. 9 m l（含有ルテニウム量，3 0 m g）に替え実施し  
15 た。反応器の外壁の温度が 2 4 °C のとき、触媒の温度は 3 2 °C まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ 5 p p m であった。反応器温度 7 0 °C、8 0 °C、1 0 0 °C では検出されなかった。

(実施例 7)

実施例 4 同様に、但し、ルテニウムを 5 重量%担持した触媒（一酸化炭素の  
20 吸着量：2. 6 m m o l / g ・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0. 8 4）0. 9 m l（含有ルテニウム量，1 4 m g）に替え実施した。反応器の外壁の温度は 2 8 °C、触媒の温度は 3 0 °C まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ 6 3 0 p p m であった。反応器温度 7 0 °C、8 0 °C、1 0 0 °C では検出されなかった。

25 (実施例 8)

実施例 4 同様に、但し、ルテニウムを 1 0 重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2. 7 m m o l / g ・ルテニウム，一酸化炭素の吸着指数：0. 8 2）0. 9 m l（含有ルテニウム量，3 0 m g）に替え実施した。反応器の外壁の温度は 2 7 °C、触媒の温度は 3 9 °C まで上昇した。反応器出口ガス中の一

酸化炭素を分析したところ検出されなかった。反応器温度 70℃、80℃、100℃でも検出されなかった。

(実施例 9)

実施例 1 同様に、但し、触媒を 0.45 ml (含有ルテニウム量 15 mg) に替え実施した。反応器の外壁の温度は 27℃、触媒の温度は 42℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ 25 ppm であった。反応器温度 70℃、80℃、100℃では検出されなかった。

(実施例 10)

実施例 3 同様に、但し、触媒を 1.8 ml (含有ルテニウム量 16 mg) に替え実施した。反応器の外壁の温度は 27℃、触媒の温度は 30℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、280 ppm であった。反応器温度 70℃、80℃、100℃では検出されなかった。

(実施例 11)

実施例 1 同様に、但し、参考例 3 で合成したジルコニア・メソポア分子ふるいを担体とし、参考例 6 でルテニウムを 10 重量%担持した触媒 (一酸化炭素の吸着量: 2.0 mmol/g・ルテニウム, 一酸化炭素の吸着指数: 0.85) 0.9 ml (含有ルテニウム量 40 mg) に替え実施した。反応器の外壁の温度が 24℃のとき、触媒の温度は 32℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出されなかった。反応器温度 70℃、80℃、100℃でも検出されなかった。

(実施例 12)

実施例 1 同様に、但し、ジルコニアを担体とし、参考例 6 でルテニウムを 5 重量%担持した触媒 (一酸化炭素の吸着量: 2.5 mmol/g・ルテニウム, 一酸化炭素の吸着指数: 0.83) 0.9 ml (含有ルテニウム量 60 mg) に替え実施した。反応器の外壁の温度が 21℃のとき、触媒の温度は 36℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出されなかった。反応器温度 70℃、80℃でも検出されなかった。

(実施例 13)

実施例 1 同様に、但し、ハフニア (但しジルコニアを 10 重量%含む) 担体

とし、参考例 6 でルテニウムを 5 重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：  
2. 3 mmol / g · ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0. 83）0. 9  
ml（含有ルテニウム量、65 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が  
21℃のとき、触媒の温度は35℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化  
5 炭素を分析したところ検出されなかった。反応器温度70℃、80℃でも検出  
されなかった。

（実施例 14）

実施例 1 同様に、但し、チタニアを担体とし、参考例 6 に従いルテニウムを  
5 重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2. 0 mmol / g · ルテニウ  
10 ム、一酸化炭素の吸着指数：0. 68）0. 9 ml（含有ルテニウム量、55  
mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が28℃のとき、触媒の温度は3  
4℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ400 p  
ppmであった。反応器温度70℃では140 ppm、80℃では85 ppm検  
出された。さらに、混合ガスの空間速度10. 000 ml / ml · 触媒 / hr  
15 に換え、同様の反応を行った。その結果、反応温度70℃では55 ppm、8  
0℃では15 ppmであった。

（比較例 1）

チタニア担体を用いて参考例 6 で示した如く、ルテニウム 5 重量%を湯浴上  
で蒸発乾固した。このうちの10 gを500℃で4時間焼成した。次いで、そ  
20 の触媒を500℃で1時間還元処理を行った。この触媒を用い、実施例 14 と  
同様の処理を行った。担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：0. 7 mmol /  
g · ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0. 60）0. 9 ml（含有ルテニ  
ウム量、56 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が26℃の時、触媒  
の温度は32℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したと  
25 ろ、800 ppmであった。反応器温度70℃では340 ppm、80℃では  
280 ppm検出された。更に、混合ガスの空間速度を10. 000 ml /  
ml · 触媒 / hr に換え、同様の反応を行った。その結果、反応温度70℃で  
は245 ppm、80℃では150 ppmであった。

（実施例 15）



実施例 1 同様に、但し、日揮化学製アルミナを担体とし、参考例 6 でルテニウムを 5 重量%担持した触媒（一酸化炭素の吸着量：2.6 mmol/g・ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0.88）0.9 ml（含有ルテニウム量、50 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が 23℃のとき、触媒の温度は 31℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、検出できなかった。

（比較例 2）

実施例 1 同様に、但し、市販のルテニウム／アルミナ触媒（ルテニウム含有量 5 重量%）を用い、水素による前処理を行わなかった触媒（一酸化炭素の吸着量：2.5 mmol/g・ルテニウム、一酸化炭素の吸着指数：0.05）0.9 ml（含有ルテニウム 50 mg）に替え実施した。反応器の外壁の温度が 23℃のとき、触媒の温度は変化しなかった。反応器出口のガス中の一酸化炭素の濃度は 920 ppm であった。また、酸化除去反応が 60℃では 750 ppm、100℃では 50 ppm であった。

15 （比較例 3）

日揮化学製アルミナ担体 25 g に塩化ルテニウム 2.6 g を含む水溶液 80 ml を加え、湯浴上で蒸発乾固した。このうち 10 g を取り、400℃で 3 時間水素気流中で処理した。窒素雰囲気下で室温まで冷却し、取り出した。この触媒のクロル含有量は 10,000 ppm であった。この触媒 0.9 ml を用い、実施例 18 と同様の操作をおこなった。反応器の外壁の温度は 23℃で反応を始めた。反応器内の発熱は少なく、触媒の温度は 23℃であった。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、850 ppm であった。このため、反応器を加熱し、触媒の温度が 33℃になるように設定し、実験を続けた。このときの反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、780 ppm であった。

また、反応終了後、この触媒中のクロル含有量を測定したところ 10,000 ppm であった。

（実施例 16）

実施例 1 同様に、但し、比較例 3 で使用する前の触媒 5 g を 0.05 規定の

重炭酸ナトリウム水溶液 25 ml に浸し、2 時間かき混ぜながら放置後、濾別した。この操作をもう一度繰り返し行った後、洗浄液が中性を示すまで繰り返し水洗した。この操作後、乾燥し、300℃で1時間水素気流中で処理した。窒素雰囲気下で室温まで冷却し、取り出した。この触媒のクロル含有量は 20 ppm であった。この触媒を用いた以外は上記と同じ操作を行った。反応器の外壁の温度は 23℃で反応を始めた。反応器内の発熱がみられ、触媒の温度は 34℃であった。反応器出口ガス中の一酸化炭素濃度は 1 ppm であった。

(比較例 4)

比較例 3 において、反応に使用する前の触媒を水素気流中の 740℃で 3 時間処理した。得られた触媒のクロル含有量は 1,000 ppm であった。

この触媒 0.9 ml を実施例 18 と同様の操作をおこなった。反応器内の発熱はほとんどなく、触媒の温度は 23℃であった。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、750 ppm であった。このため、反応器を加熱し、触媒の温度が 33℃になるように設定し、実験を続けた。このときの反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、700 ppm であった。また、反応終了後、この触媒中のクロル含有量を測定したところ 1,000 ppm であった。

(実施例 17)

実施例 1 同様に、但し、実施例 2 で用いた触媒を使用した。また、水素：二酸化炭素 = 3 : 1 のガスに一酸化炭素 1%、酸素 1.5% 加えた混合ガスを空間速度 20,000 ml / ml・触媒 / hr で送り、更に水蒸気 40 ml / 分の量を定量ポンプ 25 より導入し、ガス混合器 26 を 90℃に加熱し、バルブ 27b, 27c を開放し、バルブ 27a を閉じ、水蒸気調製器 28 に通過させた。水上器調製器 28 には通過する水蒸気 1 時間分を吸着する量のモレキュラーシーブ 3A を充填した。水蒸気調製器 28 および反応器 (触媒充填管 31) は 30℃であった。混合ガスが反応器に導入されると触媒の温度が上昇して 83℃迄上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出されなかった。反応を続けた結果、6 時間後、反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出されなかった。

## (比較例 5)

実施例 17 同様に、但し、実施例 2 で用いた触媒を使用した。また、水素：  
二酸化炭素 = 3 : 1 のガスに一酸化炭素 1 %、酸素 1.5 % 加えた混合ガスを  
空間速度 20,000 ml / ml・触媒 / hr で送り、更に水蒸気 40 ml /  
5 分の量を定量ポンプ 25 より導入し、ガス混合器 26 を 90 °C に加熱し、バル  
ブ 27 b, 27 c を開放し、バルブ 27 a を閉じ、水蒸気調製器 28 に通過さ  
せずに反応を行った。反応器（触媒充填管 31）は 30 °C であった。混合ガス  
が反応器に導入されると触媒の温度がわずかに上昇したが、すぐに下がった。  
反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところほぼ 1 % の一酸化炭素が検出  
10 された。

## 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、有機化合物の改質反応により製造さ  
れた一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素濃度を低減することにより、燃  
15 料電池の低温での高効率運転を可能にする。

20

25

## 請 求 の 範 囲

1. 有機化合物の改質反応によって製造する一酸化炭素を含む水素含有ガス中に、酸素ガスを含むガスを添加して混合ガスとし、この混合ガスを、一酸化炭素の吸着量が  $1 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{ルテニウム}$  以上で、かつ下記で定義される一酸化炭素の吸着指数が  $0.5$  以上のルテニウム金属を主成分とする触媒に接触させて一酸化炭素を酸化除去することを特徴とする燃料電池用水素含有ガスの製造方法。
- 10 吸着指数  $= \Sigma X_1 / \Sigma X = \Sigma X_1 / (\Sigma X_1 + \Sigma X_2)$   
 ここで、 $A = \text{一酸化炭素導入量} / \text{パルス}$   
 $= 0.002 \text{ mmol} / \text{パルス}$   
 $= 0.4 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{ルテニウム} / \text{パルス}$   
 $X = \text{吸着量} / \text{パルス}$
- 15 吸着量  $= \Sigma X$   
 $B = \text{可逆吸着量}$   
 $(X + B) / A \geq 0.9$  の時の  $X$  を  $X_1$  とする。  
 $(X + B) / A < 0.9$  の時の  $X$  を  $X_2$  とする。
- 20 2. 前記触媒として実質的にハロゲンを含むしない触媒を用いることを特徴とする請求の範囲第1項記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。
3. 前記触媒としてメソポア分子ふるいを担体とする触媒を用いることをことを特徴とする請求の範囲第1項または請求の範囲第2項記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。
- 25 4. 前記触媒としてジルコニウムおよび、またはハフニウムの化合物を担体とする触媒を用いることを特徴とする請求の範囲第1項または請求の範囲第2項記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。
5. 前記混合ガス中の水蒸気圧を前記触媒の温度における飽和水蒸気圧未満とすることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項の何れか一項に記載の燃料

電池用水素含有ガスの製造方法。

5

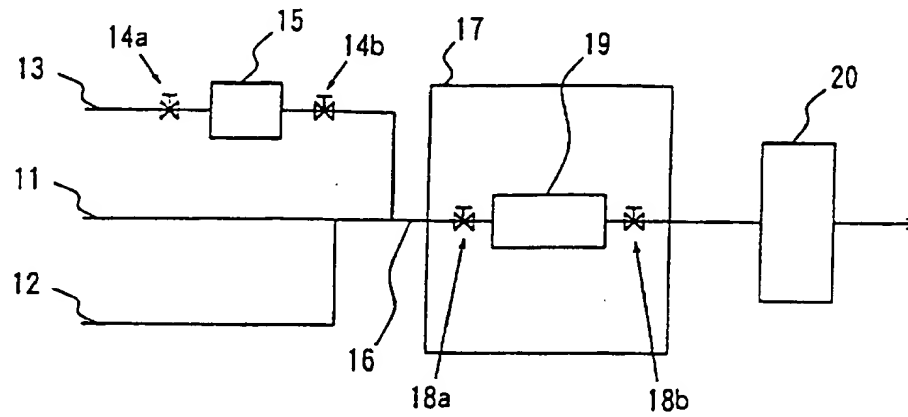
10

15

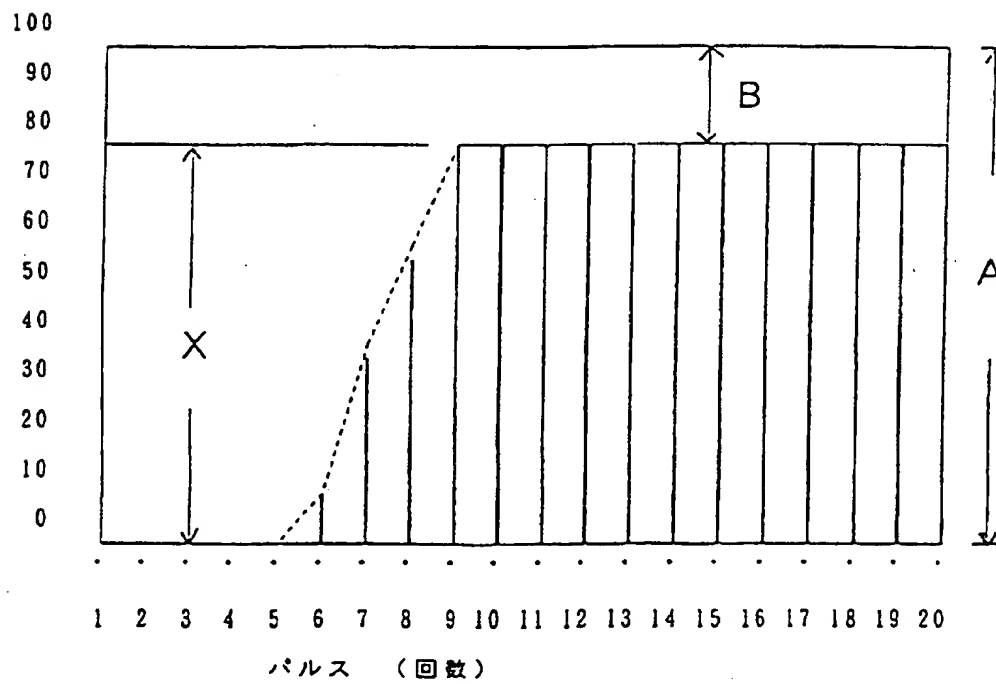
20

25

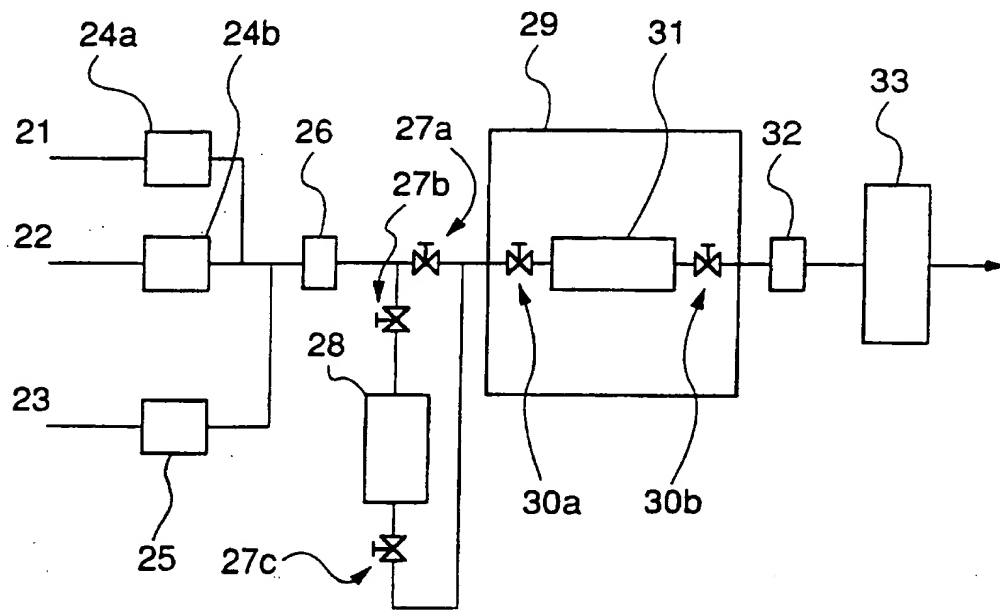
第1図



第2図



第3図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02445

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C01B3/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C01B3/58, C01B3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                            |             |                       |
|----------------------------|-------------|-----------------------|
| Jitsuyo Shinan Koho        | 1926 - 1997 | Jitsuyo Shinan Toroku |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho  | 1971 - 1997 | Koho                  |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1997 |                       |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                             | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP, 39-21742, B1 (Engelbard Industries, Inc.),<br>October 3, 1964 (03. 10. 64),<br>Claim (Family: none)        | 1 - 5                 |
| Y         | JP, 3-93602, A (Asahi Chemical Industry Co.,<br>Ltd.),<br>April 18, 1991 (18. 04. 91),<br>Claim (Family: none) | 1 - 5                 |
| Y         | JP, 5-168924, A (Tonen Corp.),<br>July 2, 1993 (02. 07. 93),<br>Claim (Family: none)                           | 1 - 5                 |
| PY        | JP, 8-295503, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>November 12, 1996 (12. 11. 96),<br>Claim (Family: none)         | 1 - 5                 |
| Y         | JP, 7-315825, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>December 5, 1995 (05. 12. 95),<br>Claim (Family: none)          | 1 - 5                 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 8, 1997 (08. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

October 21, 1997 (21. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02445

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP, 8-133702, A (Equos Research Co., Ltd.),<br>May 28, 1996 (28. 05. 96),<br>Claim; Fig. 1 (Family: none) | 1 - 5                 |
| PY        | JP, 9-131531, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>May 20, 1997 (20. 05. 97),<br>Claim (Family: none)         | 1 - 5                 |

|   |   |                  |
|---|---|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))   |   |                  |
| Int. Cl <sup>1</sup> C01B3/58   |   |                  |
| B. 調査を行った分野   |   |                  |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  |   |                  |
| Int. Cl <sup>6</sup> C01B3/58, C01B3/38   |   |                  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  |   |                  |
| 日本国実用新案公報 1926-1997年<br>日本国公開実用新案公報 1971-1997年<br>日本国登録実用新案公報 1994-1997年<br>日本国実用新案登録公報 1996-1997年  |   |                  |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)   |   |                  |
| C. 関連すると認められる文献   |   |                  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y   | J P, 39-21742, B1 (エンゲルハート、インダストリーズ、インコーポレーテッド) 3. 10月. 1964 (03. 10. 64) 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-5              |
| Y   | J P, 3-93602, A (旭化成工業株式会社) 18. 4月. 1991 (18. 04. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                     | 1-5              |
| Y   | J P, 5-168924, A (東燃株式会社) 2. 7月. 1993 (02. 07. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                        | 1-5              |
| PY  | J P, 8-295503, A (出光興産株式会社) 12. 11月. 1996 (12. 11. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                    | 1-5              |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。   |   |                  |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |   |                  |
| 国際調査を完了した日<br>08. 10. 97  | 国際調査報告の発送日<br>21.10.97  |                  |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号 100<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号   | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>前田 仁志   | 4G 9157          |
|   | 電話番号 03-3581-1101   | 内線 3418          |

| C (続き) 関連すると認められる文献 |  |                  |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                   | J P. 7-315825, A (出光興産株式会社) 5. 12月. 1995 (05. 12. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)          | 1-5              |
| Y                   | J P. 8-133702, A (株式会社エクス・リサーチ) 28. 5月. 1996 (28. 05. 96) 特許請求の範囲, 第1図 (ファミリーなし) | 1-5              |
| PY                  | J P. 9-131531, A (出光興産株式会社) 20. 5月. 1997 (20. 05. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)          | 1-5              |